

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2002-408630

DERWENT-WEEK: 200244

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium-aluminum-silicon complex
oxide group transparent
thermal expansion glass ceramic goods, has preset
and contains coefficient, ultraviolet transmission
solution as main precipitate of beta-quartz solid
crystals

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ELECTRIC GLASS CO [NIUM]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0101492 (April 3, 2000)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | |
|-----------------|-------------|-------------------|
| LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
| JP 2001348250 A | | December 18, 2001 |
| 009 | C03C 010/14 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|----------------|-----------------|---------|
| APPL-DATE | | |
| JP2001348250A | N/A | |
| 2000JP-0143988 | May 16, 2000 | |

INT-CL (IPC): C03C010/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001348250A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Lithium-aluminum-silicon complex oxide group
transparent glass
ceramic goods, contains precipitate of beta -quartz solid
solution as main
crystals. The ceramic goods have thermal expansion
coefficient of -6 to 20
multiply 10-7/ deg. C, at - 40 to 100 deg. C. The ceramic

goods of thickness 1 mm have ultraviolet transmission of 15 % or more at 340 nm.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for optical communication device comprising lithium-aluminum-silicon complex oxide (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂) group transparent glass ceramic goods.

USE - For optical communication device (claimed) such as optical couplers.

ADVANTAGE - The ceramic goods have high thermal expansion coefficient and strength similar to that of quartz glass, hence suitable for use in optical communication device. The ceramic goods are adhered-fixed using ultraviolet curable resin.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: LITHIUM ALUMINIUM SILICON COMPLEX OXIDE GROUP TRANSPARENT GLASS
CERAMIC GOODS PRESET THERMAL EXPAND COEFFICIENT
ULTRAVIOLET
TRANSMISSION CONTAIN PRECIPITATION BETA QUARTZ
SOLID SOLUTION MAIN
CRYSTAL

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A08; L01-L05;

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: C2002-115030

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348250

(P2001-348250A)

(43)公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51)Int.Cl.⁷

C 03 C 10/14

識別記号

F I

マークト⁸(参考)

C 03 C 10/14

4 G 06 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-143988(P2000-143988)
(22)出願日 平成12年5月16日 (2000.5.16)
(31)優先権主張番号 特願2000-101492(P2000-101492)
(32)優先日 平成12年4月3日 (2000.4.3)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000232243
日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(72)発明者 伊野 高宏
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内
(72)発明者 坂本 明彦
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Li₂O-A₁₂O₃-SiO₂系透明結晶化ガラス物品及びそれを用いた光通信デバイス

(57)【要約】

【課題】 光カプラー等の光通信デバイスのケース材料として好適に使用可能なLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の透明結晶化ガラス物品とこれを用いた光通信デバイスを提供することである。

【解決手段】 主結晶として β -石英固溶体を析出し、-40~100°Cの温度範囲の熱膨張係数が-6~20 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、肉厚1mmで340nm波長の紫外線透過率が15%以上であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主結晶として β -石英固溶体を析出し、-40~100°Cの温度範囲の熱膨張係数が-6~20×10⁻⁷/°Cであり、肉厚1mmで340nm波長の紫外線透過率が15%以上であることを特徴とするLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系透明結晶化ガラス物品。

【請求項2】 質量%でSiO₂ 6.0~7.5%、Al₂O₃ 1.7~2.7%、Li₂O 3~6%、MgO 0~3%、ZnO 0.1~3%、BaO 0.1~4%、Na₂O+K₂O 0~6%、TiO₂ 0.01~2%、ZrO₂ 1~4%、P₂O₅ 0~4%、SnO₂ 0.05~3%、ZnO+BaO 0.2~7%、4.2≤BaO+Na₂O+K₂O≤10であることを特徴とする請求項1のLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系透明結晶化ガラス物品。

【請求項3】 主結晶として β -石英固溶体を析出し、-40~100°Cの温度範囲の熱膨張係数が-6~20×10⁻⁷/°Cであり、肉厚1mmで340nm波長の紫外線透過率が15%以上であることを特徴とするLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系透明結晶化ガラス物品を用いてなることを特徴とする光通信デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Li₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラス物品とこれを用いた光通信デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Li₂O-A₁₂O₃-SiO₂系結晶化ガラスは、熱的、機械的強度に優れており、種々の用途に利用されている。これらの材料として例えば、特公昭39-21049、特公昭40-20182、特開平1-308845等には主結晶として β -石英固溶体〔Li₂O·A₁₂O₃·nSiO₂、(n≥2)〕を析出してなるLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラスが開示されている。

【0003】 上記結晶化ガラスは、熱膨張係数が石英ガラスに近似しており、可視光線を透過し、機械的強度も高く、タンク窯でガラスを連続的に製造することができるため、低コストな透明結晶化ガラス物品として広く用いられている。

【0004】 近年、情報通信分野においてLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラスが多く使用されている。特に光通信分野では、光カプラーを固定する際に紫外線硬化樹脂を使用できない等の不都合がある。そこで紫外線硬化樹脂の代わりに熱硬化樹脂が使用されるが、加熱により光学特性が劣化する等の恐

れがある。

【0006】 本発明の目的は、光カプラー等の光通信デバイスのケース材料として好適に使用可能なLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の透明結晶化ガラス物品とこれを用いた光通信デバイスを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の透明結晶化ガラス物品は、主結晶として β -石英固溶体を析出し、-40~100°Cの温度範囲の熱膨張係数が-6~20×10⁻⁷/°Cであり、肉厚1mmで340nm波長の紫外線透過率が15%以上であることを特徴とする。

【0008】 また、本発明の光通信デバイスは、主結晶として β -石英固溶体を析出し、-40~100°Cの温度範囲の熱膨張係数が-6~20×10⁻⁷/°Cであり、肉厚1mmで340nm波長の紫外線透過率が15%以上であることを特徴とするLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系透明結晶化ガラス物品を用いてなることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラス物品は、主結晶として β -石英固溶体を析出することにより-40~100°Cの温度範囲で光ファイバー材料である石英ガラスと近似した-6~20×10⁻⁷/°Cの熱膨張係数を有する。カプラー-ケースと光ファイバーの熱膨張係数が近似していることは、気温の変化によって光ファイバに応力が発生することを抑えることができる。本発明の結晶化ガラス物品を用いれば、カプラー特性を安定化することができる。

【0010】 主結晶として析出する β -石英固溶体は、結晶の大きさが可視光線の波長(約380~780nm)より小さいため光の散乱が抑えられて、肉厚1mmにおける可視光平均透過率が5%以上になるので本発明の結晶化ガラス物品は透明となる。

【0011】 ところで、従来のLi₂O-A₁₂O₃-SiO₂系結晶化ガラス物品は、可視光の透過率は高いが紫外線の透過率が低い。光通信用途に使用されるカプラー-ケース等では、光ファイバーとカプラー-ケースの固定に際して紫外線硬化樹脂を用いることが一般化しつつある。その理由は、紫外線硬化樹脂が熱硬化樹脂にくらべて短時間で硬化できるためである。従ってカプラー-ケースには紫外線透過率が高いことが望まれている。

【0012】 これに対して本発明の結晶化ガラス物品は、340nm波長の紫外線を15%以上透過し、紫外線硬化樹脂の使用が可能である。ところで紫外線透過率の高い結晶化ガラスを作製するための手段として、2つの方法がある。1つの方法は、紫外線領域で吸収のあるTiO₂やFe₂O₃等の成分を低減させることであり、特にFe₂O₃を50ppm以下にする。もう1つの方法は、結晶化ガラス構成成分及び結晶相と結晶粒子径を調

節することである。前者については、 Fe_2O_3 はバッチ原料から不純物として通常500 ppm程度混入していくので、 Fe_2O_3 を低減することはコスト高になる。一方、後者については、組成の調整により比較的容易に達成可能である。例えば、約100 nm以下の微細な β -石英固溶体結晶を析出させて光の散乱を低減させる。このためには、核形成剤として作用し、焼成条件の変動に對しても安定に微細な β -石英固溶体結晶を析出させる働きを持つ TiO_2 を、 Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系結晶化ガラスに少量添加すればよい。また、 ZnO と BaO を必須成分として加え、 ZnO + BaO の合量及び BaO + Na_2O + K_2O の合量を調整することによって紫外線の透過率を大きくできる。

【0013】本発明においては、実用上、後者の方法を用いることが好ましい。なお、後者の方法において高純度のバッチ原料を使用して Fe_2O_3 量を50 ppm以下にすると更に紫外線及び可視光線の透過率を大幅に改善され好ましい。

【0014】また本発明の結晶化ガラス物品は、結晶が析出しているのでガラスよりも機械的強度が高い。カプラーーケースとして用いる場合、紫外線硬化樹脂の硬化収縮によってカプラーーケースに応力が加わる場合がある。この応力や各種の取り扱いによっても破損が生じないよう、機械的強度の高い材料が望まれる。この点から結晶化ガラスは有利である。

【0015】本発明において使用する結晶化ガラスの好ましい組成は、質量%で SiO_2 60~75%、 Al_2O_3 17~27%、 Li_2O 3~6%、 MgO 0~3%、 ZnO 0.1~3%、 BaO 0.1~4%、 Na_2O + K_2O 0~6%、 TiO_2 0.01~2%、 ZrO_2 1~4%、 P_2O_5 0~4%、 SnO_2 0.05~3%、 ZnO + BaO 0.2~7%、4.2≤ BaO + Na_2O + K_2O ≤10である。

【0016】上記のように組成範囲を限定した理由を述べる。

【0017】 SiO_2 は、ガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は、60~75%、好ましくは60~71%である。 SiO_2 が60%より少ないと熱膨張係数が大きくなりすぎ、75%より多いとガラスの溶融が困難になる。

【0018】 Al_2O_3 は、ガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は、17~27%、好ましくは17~24%である。 Al_2O_3 が17%より少ないと化学耐久性が低下し、また、ガラスが失透しやすくなる。一方、27%より多いとガラスの粘度が高くなりすぎてガラスの溶融が困難になる。

【0019】 Li_2O は、結晶を構成する成分であり、結晶性に大きな影響を与えるとともにガラスの粘性を低下させる働きがあり、その含有量は、3~6%、好ましくは3~5%である。 Li_2O が3%より少ないとガラ

スの結晶性が弱くなり、熱膨張係数が大きくなりすぎる。また、結晶物が白濁し易くなり、透明性を低下させやすくなる。一方、6%より多いと結晶性が強くなりすぎ、ガラスが失透しやすくなる。

【0020】 MgO は、0~3%、好ましくは、0~2%である。 MgO は結晶構造に取り込まれるが、 MgO の含有量が3%より多いと結晶性が低下し、熱膨張係数が大きくなり、また、 MgO が残存ガラスマトリックス相に多く含まれることになるため、 Fe^{3+} イオンの着色を助長し紫外線の透過率を低下させる。

【0021】 ZnO は、0.1~3%、好ましくは、0.5~2.5%である。 ZnO は、結晶構造に取り込まれて熱膨張特性を調整し易い働きと Fe^{3+} イオンの発色を抑えて紫外線の透過を向上させる働きがある。 ZnO の含有量が0.1%より少ないと、 Fe^{3+} イオンの発色が抑えられない。 ZnO の含有量が3%より多いと結晶性が低下し、熱膨張係数が大きくなる。また Fe^{3+} イオンの発色を抑える作用が低下する。

【0022】 BaO は、 Fe^{3+} イオンの発色を抑える働きがあり、また清澄性を高めたり、失透性を低下させる効果もあるで、その含有量は、0.1~4%、好ましくは0.2~3.5%である。 BaO が4%より多いと結晶性が低下し、0.1%より少ないと Fe^{3+} イオンの発色を抑える効果なく、失透性が高くなる。 BaO は、他の ZnO 、 MgO 等のアルカリ土類成分や Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ成分に比べて、失透性を抑える効果が大きいとともに熱膨張係数の調整作用も有する。

【0023】 ZnO + BaO の含有量は、合量で0.2~7%で、好ましくは0.5~6.5である。その含有量が、7%より多いと熱膨張係数が大きくなり、0.2%より少ないと失透性が強くなり、原ガラスの成形が困難になり、また紫外線の透過率を悪くする。

【0024】 Na_2O と K_2O の合量は、0~6%、好ましくは、0~5%に制限される。これらの成分は、熱膨張係数を調整する働きと Fe^{3+} の発色を抑える働きがある。合量が6%を越えると熱膨張係数が大きくなりすぎ、 Fe^{3+} の発色を抑える働きがなくなる。

【0025】 BaO + Na_2O + K_2O の合量は、4.2~10%、好ましくは4.2~8.5%である。これらの成分の合量が4.2%より少ないと紫外線の透過率が悪くなり、10%より多いと熱膨張係数が大きくなりすぎる。

【0026】加えて、 ZnO /(BaO + Na_2O + K_2O)の比が、0.1以上になると紫外線の透過率が更に向上して好ましい。

【0027】 TiO_2 は、主結晶である β -石英固溶体の核となる働きをもっており、その含有量は、0.01~2%、好ましくは、0.05~2%である。 TiO_2 が0.01%よりも少ないと主結晶が析出する際の核形成剤としての働きが小さくなるため、焼成条件等のバラ

ツキによって析出結晶量が変動し、熱膨張係数の安定した材料が得にくい。また、 TiO_2 が2%より多くなると紫外線の透過率が低下する。これは、 Fe_2O_3 の Fe^{3+} イオンの発色を助長することによる。

【0028】 ZrO_2 は、 TiO_2 と同様に核形成剤として働く成分であり、その含有量は、1~4%、好ましくは1.2~3.8%である。含有量が4%より多いと溶解性が悪くなると共に、失透性が強くなり、原ガラスの成形が困難になる。また、含有量が1%より少ないと、結晶量が少なく、熱膨張係数が大きくなり、得られる曲げ強度も小さくなる。

【0029】 P_2O_5 は、核形成を促進する成分であり、0~4%、好ましくは0.2~3.8%である。含有量が4%より多いと熱膨張係数が大きくなり、また、得られる結晶化ガラスが白濁する。

【0030】 SnO_2 の含有量は、0.05~3%、好ましくは0.1~2%である。 SnO_2 は、核形成成分であると同時に清澄剤として作用する。含有量が3%より多いと失透性が強くなり、原ガラスの成形が困難になる。0.05%より少ないと清澄効果がえられず、得られた原ガラスに泡が多く残り、曲げ強度と紫外線の透過率を低下させる。

【0031】上記組成を有する本発明の $Li_2O-A_{12}O_3-SiO_2$ 系の透明結晶化ガラス物品は、以下のようにして製造することができる。

【0032】まず、質量%で SiO_2 60~75%、 $Al_{2}O_3$ 17~27%、 Li_2O 3~6%、 MgO 0~3%、 ZnO 0.1~3%、 BaO 0.1~4%、 Na_2O+K_2O 0~6%、 TiO_2 0.01~2%、 ZrO_2 1~4%、 P_2O_5 0~4%、 SnO_2 0.05~3%、 $ZnO+BaO$ 0.2~7%、4.2≤ $BaO+Na_2O+K_2O$ ≤10%の組成となるよう原料

を調合する。このとき、不純物として混入する Fe_2O_3 量を50ppm以下になるように調整するとより高い紫外線透過率を得ることができる。

【0033】次に調合した原料を1550~1650°Cで8~20時間溶融した後、成形する。

【0034】続いて、ガラス成形体を700~820°Cで1~4時間保持して核形成を行い、820~950°Cで0.5~2時間熱処理して β -石英固溶体結晶を析出させることにより本発明の結晶化ガラス物品を得ることができる。

【0035】本発明の光通信用デバイスは、その構成材料の1つに上記した結晶化ガラス物品を用いたものである。デバイスの一例としてカプラーが挙げられる。

【0036】光通信用デバイスのカプラーは、1つの入力端子に入射した光を2つ以上の出力端子に出射する分岐機能と、2つ以上の入力端子に入射した光を1つの出力端子に出射する結合機能を有する光分岐結合器である。このカプラーに用いられるカプラーケースは、光ファイバー融着によるファイバー型カプラーの安定した固定材料となる。そのため、カプラーケースは、光ファイバーである石英ガラスの諸特性（特に、熱膨張係数）に等しく、また機械的強度が高く紫外線透過率も高く長期信頼性の優れたものが要求される。よって、このデバイスには上記結晶化ガラス物品からなるカプラーケースが用いられる。

【0037】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の $Li_2O-A_{12}O_3-SiO_2$ 系の透明結晶化ガラス物品を説明する。

30 【0038】

【表1】

| 試料No. | 実施例 | | | | |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (質量%) | | | | | |
| SiO ₂ | 63.0 | 65.0 | 60.0 | 63.7 | 63.0 |
| Al ₂ O ₃ | 21.0 | 19.0 | 24.0 | 24.0 | 21.0 |
| Li ₂ O | 4.0 | 3.8 | 4.5 | 4.2 | 4.0 |
| MgO | 0.5 | 1.2 | — | — | 0.5 |
| TiO ₂ | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 0.3 | 0.5 |
| ZrO ₂ | 2.0 | 2.5 | 1.5 | 2.3 | 2.0 |
| P ₂ O ₅ | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 1.5 |
| Na ₂ O | 0.8 | 0.4 | 1.5 | 0.7 | 0.8 |
| K ₂ O | 2.0 | 2.6 | 2.0 | 1.5 | 2.0 |
| ZnO | 1.2 | 1.6 | 0.7 | 0.3 | 1.2 |
| BaO | 2.5 | 1.6 | 2.8 | 2.0 | 2.5 |
| SnO ₂ | 1.0 | 0.8 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| Z+B ^{##} | 3.7 | 3.2 | 3.5 | 2.3 | 3.7 |
| B+N+K ^{##} | 5.3 | 4.6 | 6.3 | 4.2 | 5.3 |
| Fe ₂ O ₃ (ppm) | 350 | 250 | 300 | 230 | 200 |
| 透過率 (%) | | | | | |
| 紫外線透過率 ⁺ | 30 | 25 | 21 | 19 | 23 |
| 可視光平均透過率 | 84 | 83 | 87 | 86 | 86 |
| 熱膨張係数 (10 ⁻⁷ /°C) | | | | | |
| | 4 | 2 | 10 | -3 | 4 |
| 曲げ強度 (MPa) | | | | | |
| | 95 | 100 | 100 | 100 | 95 |
| 液相温度 (°C) | | | | | |
| | 1220 | 1240 | 1255 | 1250 | 1230 |
| 結晶相 | | | | | |
| | β-Q ^{##} |
| 耐環境性 | | | | | |
| 光学ロス (dB) | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |

#) ZnO+BaO ##) BaO+Na₂O+K₂O

+) 340 nm

*) β—石英固溶体

| 試料No. | 実施例 | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (質量%) | | | | | |
| SiO ₂ | 63.0 | 67.0 | 61.0 | 63.0 | 63.0 |
| Al ₂ O ₃ | 21.0 | 19.5 | 23.0 | 21.0 | 21.0 |
| Li ₂ O | 4.0 | 3.6 | 4.0 | 4.3 | 4.0 |
| MgO | 0.6 | 0.4 | 1.0 | 0.6 | 0.5 |
| TiO ₂ | 0.5 | 0.4 | 1.4 | 0.9 | 0.5 |
| ZrO ₂ | 2.0 | 1.5 | 2.3 | 2.6 | 2.0 |
| P ₂ O ₅ | 1.5 | 0.8 | 1.2 | 2.0 | 1.5 |
| Na ₂ O | 1.2 | 1.0 | 0.8 | 0.9 | 0.6 |
| K ₂ O | 2.0 | 1.6 | 0.4 | 1.1 | 2.2 |
| ZnO | 1.5 | 0.6 | 0.9 | 1.0 | 1.2 |
| BaO | 2.5 | 1.8 | 3.0 | 2.3 | 2.5 |
| SnO ₂ | 0.3 | 1.8 | 1.0 | 0.3 | 1.0 |
| Z+B ^{#)} | 4.0 | 2.4 | 3.9 | 3.3 | 3.7 |
| B+N+K ^{##)} | 5.7 | 4.4 | 4.2 | 4.3 | 5.3 |
| Fe ₂ O ₃ (ppm) | 280 | 330 | 280 | 340 | 300 |
| 透過率 (%) | | | | | |
| 紫外線透過率 ⁺ | 32 | 25 | 17 | 26 | 30 |
| 可視光平均透過率 | 87 | 84 | 82 | 86 | 87 |
| 熱膨脹係数 (10 ⁻⁷ /°C) | | | | | |
| | 5 | 9 | 3 | 6 | 4 |
| 曲げ強度 (MPa) | | | | | |
| | 95 | 95 | 95 | 100 | 95 |
| 液相温度 (°C) | | | | | |
| | 1240 | 1250 | 1250 | 1260 | 1230 |
| 結晶相 | | | | | |
| | β -Q ^{#)} |
| 耐環境性 光学ロス (dB) | | | | | |
| | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |

#) ZnO+BaO

##) BaO+Na₂O+K₂O

+) 340nm

*) β -石英固溶体

11

12

| 試料No. | 比較例 | | |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 11 | 12 | 13 |
| (質量%) | | | |
| SiO ₂ | 65.0 | 66.0 | 65.3 |
| Al ₂ O ₃ | 22.0 | 23.0 | 21.0 |
| Li ₂ O | 4.2 | 4.5 | 4.0 |
| MgO | 0.5 | 0.8 | 0.5 |
| TiO ₂ | 2.3 | 0.5 | 0.5 |
| ZrO ₂ | 2.3 | 2.5 | 2.0 |
| P ₂ O ₅ | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Na ₂ O | 0.8 | 0.1 | 0.8 |
| K ₂ O | 0.4 | 0.1 | 1.2 |
| ZnO | — | — | 1.2 |
| BaO | — | — | 2.0 |
| SnO ₂ | — | 1.0 | — |
| As ₂ O ₃ | 1.0 | — | — |
| Z+B ^{#)} | — | — | 3.2 |
| B+N+K ^{##)} | 1.2 | 0.2 | 4.0 |
| Fe ₂ O ₃ (ppm) | 290 | 320 | 350 |
| 透過率 (%) | | | |
| 紫外線透過率 ⁺) | 2 | 12 | 10 |
| 可視光平均透過率 | 80 | 80 | 83 |
| 熱膨張係数 (10 ⁻⁷ /°C) | | | |
| | -6 | -15 | 2 |
| 曲げ強度 (MPa) | | | |
| | 95 | 100 | 70 |
| 液相温度 (°C) | | | |
| | 1260 | 1270 | 1280 |
| 結晶相 | | | |
| | β -Q ^{#)} | β -Q ^{#)} | β -Q ^{#)} |
| 耐環境性 | | | |
| 光学ロス (dB) | 0.16 | 0.34 | 0.13 |

#) ZnO+BaO

##) BaO+Na₂O+K₂O

+) 340nm

*) β -石英固溶体

【0041】

* * 【表4】

| 試料No. | 実施例 | |
|--------------------------------------|------------------|------------------|
| | 1 | 14 |
| (質量%) | | |
| SiO ₂ | 63.0 | 63.0 |
| Al ₂ O ₃ | 21.0 | 21.0 |
| Li ₂ O | 4.0 | 4.0 |
| MgO | 0.5 | 0.5 |
| TiO ₂ | 0.5 | 0.5 |
| ZrO ₂ | 2.0 | 2.0 |
| P ₂ O ₅ | 1.5 | 1.5 |
| Na ₂ O | 0.8 | 0.8 |
| K ₂ O | 2.0 | 2.0 |
| ZnO | 1.2 | 1.2 |
| BaO | 2.5 | 2.5 |
| SnO ₂ | 1.0 | 1.0 |
| Z+B ^① | 3.7 | 3.7 |
| B+N+K ^② | 5.3 | 5.3 |
| Fe ₂ O ₃ (ppm) | 350 | 48 |
| 透過率 (%) | | |
| 紫外線透過率 ^③ | 30 | 44 |
| 可視光平均透過率 | 84 | 88 |
| 熱膨張係数 (10 ⁻⁷ /°C) | 4 | 4 |
| 曲げ強度 (MPa) | 95 | 95 |
| 液相温度 (°C) | 1220 | 1220 |
| 結晶相 | β-Q ^④ | β-Q ^④ |
| 耐環境性 | | |
| 光学ロス (dB) | 0.02 | 0.02 |

①) ZnO+BaO

②) BaO+Na₂O+K₂O

③) 340nm

④) β-石英固溶体

【0042】表1、2は、本発明の実施例（試料No.1～10）、表3は、比較例（No.11～13）、表4は、Fe₂O₃を低減した実施例を示している。

【0043】各試料は次のように調整した。

【0044】まず、表の組成となるように各原料を酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩等の形態で調合し、均一に混合した後白金坩堝を用いて電気炉で1550～1650°Cで8～20時間溶融した。次いで*50

* 溶融したガラスをカーボン定盤上に流しだし、ステンレスローラーを用いて5mm厚さに成形してさらに徐冷炉を用いて室温まで冷却した。このガラス成形体を電気炉に入れ、熱処理を行った。その熱処理条件は、核形成を780°C～2時間、結晶成長を900°C～1時間であった。なお、昇温速度は、室温から核形成温度までを30°C/時間、核形成から結晶成長温度までを60°C/時間とし、降温速度は、炉冷にて行った。

【0045】得られた各試料について、透過率、熱膨張係数、曲げ強度、液相温度、結晶相、耐環境性を評価した。その結果、実施例であるNo. 1~10の各試料の紫外線透過率は、17~32%であり、熱膨張係数は、-40~100°Cの範囲において $-3 \sim 10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、曲げ強度は、95 MPa以上であり、同じ測定条件での石英ガラスの曲げ強度(70 MPa)より大きな値を示した。液相温度は、1220~1260°Cでいずれも量産を行う連続炉で生産可能な範囲であった。この結晶化ガラスを、大きさ3×3×80mm板の上面に幅0.8×深さ0.8mmの溝加工を施したカラーパーケース形状に加工し、石英ファイバーを実装し、紫外線硬化樹脂を塗布した後側面より紫外線(100V、200mA)を照射し接着状態を確認した。その結果、いずれも強固な接着がなされていることが確認できた。ところで、カプラーケースと光ファイバーの熱膨張係数が近似していること及び紫外線透過率の高い基板によるカプラーケースと光ファイバーの良好な樹脂接着性は、長期信頼性が優れている。この長期信頼性は、組み立てられた光デバイスをヒートサイクルにかけた後、光ファイバーの光学ロスを測定する耐環境性試験によって評価した。実施例No. 1~10の光学ロスは、±0.1dB以内と良好であった。

【0046】一方、比較例であるNo. 11~13の試料は、紫外線透過率が2~12%と低く、紫外線硬化樹脂での接着ができなかった。このため、熱硬化樹脂を塗布し、140°Cで60分間加熱してデバイスを作製した後、評価に供した。その結果光学ロスは0.1dB以上と悪かった。

【0047】なお、実施例及び比較例について、結晶相は、すべて β -石英固溶体であった。また実施例の可視

光平均透過率は、82%以上で全て透明な結晶化ガラス物品が得られた。

【0048】表4の試料No. 14は、表1のNo. 1と同じ基本組成で Fe_2O_3 を48ppmに調整したものである。表から明らかのように Fe_2O_3 が低減することによって340nmでの紫外線透過率が30%→44%に向上した。また可視光平均透過率も84→88%と高くなつた。

【0049】透過率は、試料を1mm厚に鏡面研磨し、10分光度計を用い測定を行つた。熱膨張係数は、試料を5mm ϕ ×20mmの棒に加工し、-40~100°Cの温度域で測定を行つた。曲げ強度は、JIS R-1601に準じて測定を行つた。液相温度は温度傾斜炉を用いて β -ースポジュメン固溶体結晶の析出温度を測定して評価した。なお結晶相はX線回折装置を用いて評価した。耐環境性は、光デバイスを-40~85°Cのヒートサイクル試験に4サイクルかけた後の光学ロスを測定することによって評価した。

【0050】なお、本実施例では光カプラーケースとして利用する場合を説明したが、本発明の結晶化ガラス物品はこれに限られるものではなく、種々の光通信デバイス、例えば導波路を形成する結晶化ガラス基板として使用可能である。

【0051】

【発明の効果】以上説明をしたように本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の透明結晶化ガラス物品は、紫外線透過率が高いため紫外線硬化樹脂を用いた接着固定が可能となり、かつ熱膨張係数が石英ガラスのそれに近く高強度であるため、光カプラーケース等の光通信デバイスのケース材料として好適である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA11 BB01 DA06 DA07 DB04
 DC01 DD01 DD02 DD03 DE02
 DE03 DF01 EA03 EB01 EB02
 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
 ED02 ED03 EE01 EF01 EG02
 EG03 FA01 FB02 FB03 FC03
 FD01 FE02 FE03 FF01 FG01
 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM04 NN16 NN29 QQ02